

in Lösung dieselbe ist wie in festem Zustand. Im Massenspektrum der Homologen (1) wurde das Molekül-Ion in allen Fällen beobachtet; die Isotopenverteilung stimmt mit den berechneten Werten überein.

Eingegangen am 31. Mai 1977 [Z 754]

CAS-Registry-Nummern:  
(1a): 52196-01-7 / (1b): 63163-40-6 / (1c): 63163-41-7.

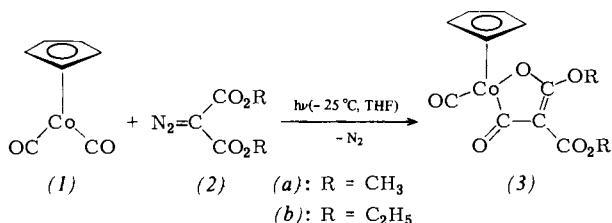
- [1] H. Schumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 192 (1967).
- [2] B. Menzebach, P. Bleckmann, J. Organomet. Chem. 91, 291 (1975); R. Hundt, Dissertation, Universität Bonn 1973.
- [3] Bei dieser Reaktion treten Zwischenprodukte  $t\text{Bu}_3\text{Sn}_2\text{X}_2$  auf: H. Puff, B. Gödert, W. Schuh, R. Zimmer, noch unveröffentlicht.
- [4] Eine ähnliche Molekülform wurde bei  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  gefunden: B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, Z. Anorg. Allg. Chem. 393, 241 (1972).
- [5] R. Gattermayer, Dissertation, Universität Bonn 1974; eine zweite Modifikation kristallisiert triklin.
- [6] B. Zschoche, Staatsexamensarbeit, Bonn 1977.
- [7] W. Schuh, Staatsexamensarbeit, Bonn 1977.
- [8] Die Messungen wurden auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD 4, die Berechnungen mit dem Programmsystem X-RAY an der Rechenanlage IBM/370-168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn ausgeführt.

## Carben-Addition an Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt<sup>[1]</sup>

Von Manfred L. Ziegler, Klaus Weidenhammer und Wolfgang A. Herrmann<sup>[\*]</sup>

In der Chemie von Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt (1) nimmt die unter CO-Eliminierung verlaufende oxidative Addition eine Sonderstellung ein<sup>[2]</sup>. Dies lässt sich auf die niedrige Koordinationszahl des Metallatoms zurückführen, wodurch nucleophile Angriffe am Molekülzentrum erleichtert werden.

Während aliphatische Diazoverbindungen mit (1) thermisch glatt zu zweikernigen  $\mu$ -Methylen-Cobaltkomplexen reagieren<sup>[3]</sup>, konnten wir auf photochemischem Wege ausgehend von den Diazomalonsäure-dialkylestern (2a) sowie (2b) jetzt auch einkernige Derivate synthetisieren: Die mit ca. 60 % Ausbeute erhältlichen grünen, kristallinen, mäßig luftbeständigen, in stark polaren organischen Solventien gut löslichen, diamagnetischen Verbindungen (3a) bzw. (3b) haben nach Elementaranalyse und osmotrischer Molmassebestimmung die Summenformeln  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{CoO}_6$  bzw.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{CoO}_6$ . Da die Massenspektren keine Molekül-Ionen nachweisen und die IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tabelle 1) nur den Strukturtyp ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{L}$ ) sicher anzeigen, über die Konstitution der Liganden L aber keine eindeutige Aussage ermöglichen, führten wir am Ethyl-Derivat (3b) eine Kristallstrukturanalyse durch<sup>[4]</sup>. Das Vorliegen eines fünfgliedrigen Metallacyclus beweist, daß die Reaktion



[\*] Dr. W. A. Herrmann  
Chemisches Institut der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. K. Weidenhammer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

unter der ungewöhnlichen 1,3-Addition des Bis(alkoxycarbonyl)carbens :C(CO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub> an das Substrat (1) verläuft. Durch Bindung eines Carbonyl-Sauerstoffatoms des Carbens an das

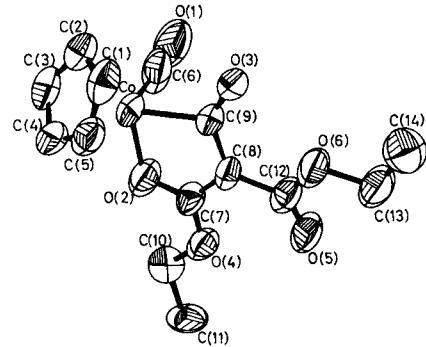


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Carben-Addukts (3b).

Bindungslängen [pm]	Winkel [°]
Co—C6	164.3(20)
Co—O2	192.2(12)
Co—C9	205.8(14)
O2—C7	129.1(19)
C7—C8	139.5(16)
C7—O4	131.6(21)
C8—C9	144.7(26)
C8—C12	146.0(20)
C9—O3	116.3(18)
O2—Co—C9	85.02(58)
Co—O2—C7	112.64(85)
O2—C7—C8	121.25(81)
C7—C8—C9	115.3 (1.3)
C8—C9—Co	105.59(82)

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Carben-Additionsprodukte (3a) und (3b).

(3a)	(3b)
IR [ $\nu\text{CO}$ in $\text{cm}^{-1}$ ]: 2052 vs, 1720 s, 1690 s-vs (sh, br) [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ] 2032 vs, 1694 vs, 1683 vs (sh) [KBr]	2042 vs, 1720 s (sh), 1680 s (sh, br) [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ] 2043 vs, 1712 vs (sh) [KBr]
<sup>1</sup> H-NMR [a]: $\text{C}_5\text{H}_5$ 14.75 (5), $\text{CH}_3$ 16.25 (3) und 16.38 (3) [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ]	$\text{C}_5\text{H}_5$ 14.83 (5), $\text{CH}_2$ 45.86 (4), $\text{CH}_3$ 38.76 und 38.78 (Ges.-Int. 6) [ $\text{CDCl}_3$ ]; 90-MHz-FT-Spektrum $\text{C}_5\text{H}_5$ 15.50 (5), $\text{CH}_2$ 45.72 und 46.05 (Ges.-Int. 4), $\text{CH}_3$ 38.80 und 39.01 (Ges.-Int. 6) [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]
<sup>13</sup> C-NMR [b]: $\text{C}_5\text{H}_5$ 92.61, $\text{CH}_3$ 50.63, MCO ca. 200.0, übrige C: 161.50, 183.79, 205.63, 214.08	$\text{C}_5\text{H}_5$ 92.61, $\text{CH}_2$ 63.04 und 59.21, $\text{CH}_3$ 14.69, MCO ca. 200.5, übrige C: 161.05, 183.60, 205.43

[a]  $\tau$ -Werte; TMS int.; +33 °C. [b]  $\delta$ -Werte; 22.63 MHz; TMS int.; +32 °C; ca. 1.5 M Lösungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; „übrige C“ nicht zweifelsfrei zuzuordnen.

Metallatom und Umwandlung einer M—CO- in eine M—Acyl-Gruppe erhöht sich die Koordinationszahl des Metallzentrums, das sich schließlich in verzerrt tetraedrischer Umgebung befindet. [2+3]-Carbenadditionen dieser Art haben unseres Wissens in der metallorganischen Chemie kein Vorbild.

## Arbeitsvorschrift<sup>[5]</sup>

In einer Pyrex-Tauchlampenapparatur mit Innen- und Außenkühlung werden 3.60 g (20 mmol) (1) und 3.79 g (2a) bzw. 4.50 g (2b) (24 mmol) in 200 ml Tetrahydrofuran 10 h bei -25 °C bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150). Die grüne Lösung wird am Hochvakuum bei +20 °C eingedampft. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Merck 7734; Akt. II-III; 48 × 2 cm; 10 °C), wobei die Carben-Addukte (3a) bzw. (3b) mit Aceton als rasch wandernde tiefgrüne Zonen eluiert werden. Der nach dem Einengen des Eluats verbleibende, meist ölige Rückstand wird aus Ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10:1) bei -35 °C kristallisiert. Die dunkelgrünen, metallglänzenden Kristalle sind nach Waschen mit

$3 \times 10\text{ ml}$  Ether analysenrein. (3a): 3.60 g (58%);  $\text{Fp} = 145$  bis  $149^\circ\text{C}$ . (3b): 4.13 g (61%);  $\text{Fp} = 118$  bis  $119^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 10. Juni 1977 [Z 758]

- [1] 19. Mitteilung über Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 18. Mitteilung: W. A. Herrmann, M. Huber, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] J. P. Collman, W. R. Rooper, Adv. Organomet. Chem. 7, 53 (1968); R. Kummer, W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 7, 523 (1968).
- [3] W. A. Herrmann, Chem. Ber., im Druck.
- [4] Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c-C_{2h}^5$ ;  $a = 1124.6(4)$ ,  $b = 799.7(5)$ ,  $c = 1900.8(6)$  pm,  $\beta = 119.50(2)^\circ$ ;  $Z = 4$ . Es wurden 1393 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer gemessen und in üblicher Weise korrigiert ( $R = 7.4\%$ ).
- [5] Alle Arbeiten unter  $O_2$ - und  $H_2O$ -Ausschluß. – Experimentelle und spektroskopische Details: W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhamer, noch unveröffentlicht.

## Hydrogenolyse von trisubstituierten Dichlorphosphoranen – eine neue Methode zur Desoxygenierung von Oxophosphoranen

Von Mitsuo Masaki und Noboru Kakeya<sup>[\*]</sup>

Obwohl tert. Phosphane (3) vielseitige Reduktionsmittel sind, werden sie in der chemischen Industrie nur sehr wenig verwendet, vor allem deshalb, weil es keine billige Methode zur Regenerierung der Reagentien aus den Oxophosphoranen (1) – ihren Oxidationsprodukten – gibt. Wir teilten kürzlich eine bequeme Methode für die Reduktion der Oxophosphorane mit<sup>[1]</sup>. Dabei werden sie mit Oxalylchlorid in die Dichlorphosphorane umgewandelt, die man anschließend mit Thiolen in Gegenwart von Triethylamin reduziert<sup>[2]</sup>. Wir haben nun eine einfachere Methode gefunden, die durch die Gleichungen (a) und (b) illustriert wird.

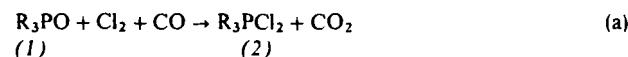


Tabelle 1. Reduktion von Oxophosphoranen (1) zu Phosphanen (3).

$\text{R}_3\text{PO}$	(1)	Ausb. an (3) [%]	Wiedergewinnung von (1) [%]
(a)	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$	90	10
(b)	$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$ [a]	92	8
(c)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ [b]	86	14

[a] Chlorierung und Hydrogenolyse wurden unter ähnlichen Bedingungen wie bei (1a) durchgeführt (siehe Arbeitsvorschrift).

[b] Chlorierung: 1 h bei  $60^\circ\text{C}$ , danach 1.5 h bei  $100^\circ\text{C}$ ; Hydrogenolyse: 2 h bei  $180^\circ\text{C}$ .

Beim Behandeln von Tri-n-butyl(oxo)phosphoran (1a) mit äquivalenten Mengen Chlor unter Kohlenmonoxid-Druck in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur entstehen Tri-n-butyl(dichlor)phosphoran (2a) und Kohlendioxid in exothermer Reaktion. Die Bildung von (2a) wurde durch Umsetzung mit Anilin und Triethylamin zu Tri-n-butyl(phenylimino)phosphoran [isoliert in 94 % Ausbeute bezogen auf (1a)] gesichert.

Die Dichlorverbindung (2a) ergab bei der Hydrogenolyse bei  $160^\circ\text{C}$  und ca. 98 bar  $\text{H}_2$ -Druck ohne Katalysator Tri-n-butylphosphoniumchlorid, das sich mit  $\text{NaHCO}_3$  oder durch

thermische Dissoziation in siedendem Toluol leicht in die freie Base (3a) überführen ließ (weitere Beispiele siehe Tabelle 1).

Oxo(triphenyl)phosphoran (1c) wird bekanntlich von Phosgen in die Dichlorverbindung (2c) umgewandelt<sup>[3]</sup>. Die Reaktion nach Gl. (a) findet jedoch auch unter Bedingungen statt, unter denen ohne Katalysator aus Kohlenmonoxid und Chlor kaum Phosgen entsteht. Wenn man eine Lösung von Chlor in  $\text{CCl}_4$  1 h unter ca. 59 bar Kohlenmonoxid-Druck bei  $60^\circ\text{C}$  behandelt, bilden sich weder Phosgen noch Oxalylchlorid, und die Hauptmenge des Chlors kann zurückgewonnen werden.

### Arbeitsvorschrift

Tri-n-butylphosphan (3a): Ein zylindrisches Glasgefäß mit 2.18 g (10 mmol) (1a) und 0.7 g (10 mmol) Chlor in 15 ml  $\text{CCl}_4$  wurde in einen Autoklaven gebracht. Nach Aufpressen von ca. 59 bar CO bei  $25^\circ\text{C}$  und Schütteln (10 min) stieg die Temperatur bis auf  $60^\circ\text{C}$ . Die Reaktionsmischung wurde sodann vom Lösungsmittel befreit und mit 50 ml Toluol versetzt. Etwa 35 ml davon wurden abdestilliert, um restliches  $\text{CCl}_4$  zu entfernen. Das Glasgefäß mit der Lösung von (2a) in Toluol wurde wieder in den Autoklaven gebracht. Nach Aufpressen von ca. 98 bar  $\text{H}_2$  und Schütteln (1.5 h bei  $160^\circ\text{C}$ ) wurde die Reaktionsmischung mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert. Laut gaschromatographischer Analyse enthielt die Reaktionsmischung 1.82 g (3a) und 0.21 g (1a).

Eingegangen am 23. Mai 1977 [Z 761]

### CAS-Registry-Nummern:

(1a): 814-29-9 / (1b): 78-50-2 / (1c): 791-28-6 / (2a): 17417-07-1 /  
(2b): 22402-74-0 / (2c): 2526-64-9 / (3a): 998-40-3 / (3b): 4731-53-7 /  
(3c): 603-35-0.

[1] M. Masaki, K. Fukui, Chem. Lett. 1977, 151.

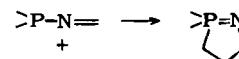
[2] Es ist bekannt, daß trisubstituierte Dichlorphosphorane vom Typ (2) von vielen Stoffen reduziert werden; die Reduktion mit  $\text{H}_2$  ist neu (siehe Literaturzitate in [1]).

[3] G. Wunsch, K. Winterberger, H. Geierhaas, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 33 (1966).

## Doppelringschluß-Additionen an o-(Methylenamino)phenylphosphite<sup>[1]</sup>

Von Alfred Schmidpeter, Josef Helmut Weinmaier und Elmar Glaser<sup>[\*]</sup>

Methylenaminophosphane reagieren mit elektronenarmen Doppel- und Dreifachbindungssystemen unter [3 + 2]-Cycloaddition<sup>[2]</sup>, wobei die induzierten Ladungen durch Bildung eines  $\lambda^5$ -Phosphazens getilgt werden:



In o-(Methylenamino)phenylphosphiten (1) sind hingegen die beiden Reaktionszentren  $\lambda^3$ -Phosphor und Methylenkohlenstoff durch die dreigliedrige o-Oxyphenyl-Kette zu 1,6-Stellung auseinandergerückt, was einen  $\pi$ -bindungsvermittelten Ladungsausgleich zwischen ihnen unmöglich macht. Trotzdem reagieren auch sie mit ungesättigten Systemen in prinzipiell der gleichen Weise, d. h. formal unter 1,6-Addition an P und C. Der Ladungsausgleich kommt hier durch eine  $\sigma$ -Bindung zwischen P und N zustande. Es entstehen bicyclische  $\sigma^5$ -Phosphorane.

[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. J. H. Weinmaier, E. Glaser  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*] Dr. M. Masaki, N. Kakeya

Polymer Research Laboratory, Ube Industries, Ltd.  
Minami-kaigan, Goi, Ichihara, Chiba 290 (Japan)